©Derwent Information

Stabilised sodium percarbonate useful as bleaching agent - is coated with mixt. of low- and high-melting fatty acids

Patent Number: WO9217404

International patents classification: COID-015/10 A61K-033/00 CIID-003/39

· Abstract :

WO9217404 A Na percarbonate (I) is stabilised against decomposition by coating with a compsn. comprising a mixt. of fatty acids contg. at least 8C atoms, where at least one of the fatty acids has a m.pt. below 35 deg.C. and at least one has a m.pt. of at least 35 deg.C..

USE/ADVANTAGE - (I) is useful as an oxidising agent, esp. as a bleaching agent in detergent compsns. and disinfectants. The coated prods. have good stability in warm and humid atmospheres, and free-flowing and non-caking, dissolve adequately in cold water, and have good compatibility with other detergent ingredients. (Dwg.0/0)

• Publication data:

Patent Family: WO9217404 A1 19921015 DW1992-44 C01D-015/10 Ger 18p * AP: 1992WO-EP00577 19920317 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

Priority nº: 1991DE-4109954 19910326

Covered countries: 16
Publications count: 1

Cited patents: EP-407189; US3459665; US4078099

• Accession codes : Accession N°: 1992-366132 [44] Sec. Acc. n° CPI: C1992-162551 • Derwent codes :

Manual code: CPI: D09-A01A D11-B D11-B01B E10-C04L1 E10-C04L2 E31-E

Derwent Classes: D25 E17 E34

Patentee & Inventor(s):

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA Inventor(s) : BLOCK C; SCHREIBER G

• Update codes :

Basic update code:1992-44

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGE ENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT AUCH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A1 (43) Internationales

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17404

C01D 15/10, A61K 33/00 C11D 3/39

A1

Veröffentlichungsdatum:

15. Oktober 1992 (15.10.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/00577

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. März 1992 (17.03.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 09 954.0

26. März 1991 (26.03.91)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 41, D-5000 Köln (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-barth-str. 109, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: STABILISED SODIUM PERCARBONATE

(54) Bezeichnung: STABILISIERTES NATRIUMPERCARBONAT

(57) Abstract

Sodium percarbonate, which has only a limited shelf life in the presence of moisture, can be effectively stabilised by coating with mixture of low and high-melting-point carboxylic acids. A particularly suitable mixture is one of 20 to 80 wt. % of a carboxylic acid melting below 35 °C and 80 to 20 wt. % of one melting above 35 °C. The coating substance is preferably applied in molten form.

(57) Zusammenfassung

Natriumpercarbonat, das in Gegenwart von Feuchtigkeit nur wenig lagerstabil ist, kann durch Umhüllung mit einem Gemisch aus niedrig und hoch schmelzenden Carbonsäuren wirksam stabilisiert werden. Besonders geeignet ist ein Gemisch aus 20 - 80 Gew.-% einer unterhalb 35 °C schmelzenden und 80 - 20 Gew.-% einer oberhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure. Die Hüllsubstanz wird vorzugsweise in geschmolzener Form aufgebracht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finaland	MN	Mongolei
ΑU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
88	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL.	Niederlande
BF	Burking Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
L8	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	1E	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
СН	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	Li	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Тодо
Cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE+	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML.	Mali		

WO 92/17404 PCT/EP92/00577

"Stabilisiertes Natriumpercarbonat"

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte anorganische Peroxyverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Anorganische Peroxyverbindungen werden heute auf verschiedensten Gebieten als Oxidationsmittel eingesetzt. So dienen sie beispielsweise in Waschund Reinigungsmitteln als bleichendes Agens für bestimmte schwer entf rnbare Flecken. Man verwendet in diesen Mitteln in erster Linie Natriumperborat in Form des Tetrahydrats, weil diese Verbindung selbst unter ungünstigen Lagerbedingungen eine außerordentlich hohe Stabilität aufweist. Nachteilig ist jedoch der verhältnismäßig geringe Gehalt an Aktivsauerstoff, der bei etwa 10 % liegt. Aus diesen und anderen Gründen ist man schon seit langer Zeit bemüht, andere anorganische Peroxyverbindungen zu finden, die für diese Anwendung in Frage kommen. Besonderes Interesse hat dabei vor allem das sogenannte Natriumpercarbonat gefunden, eine Additionsverbindung, bei der pro Mol Na₂CO₃ 1,5 Mol H₂O₂ im Kristallgitter eingelagert sind. Neben dem hohen Gehalt an Aktivsauerstoff, der theoretisch 15,3 Gew.-% beträgt, weist Natriumpercarbonat auch eine hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser auf. In reiner Form ist Natriumpercarbonat allerdings nicht ausreichend lagerstabil, so daß es üblicherweise nur in stabilisi rter Form im Handel angeboten wird. Besonders verbreitet ist der Zusatz stabilisierend wirkender Salze, beispielsweise Alkaliphosphaten und Alkalisilikaten. Auch diese handelsüblichen Percarbonatqualitäten genügen aber in vielen Fällen nicht den Stabilitätsanforderungen, die an anorganische Perverbindungen etwa bei Lagerung in feuchter Atmosphäre gestellt werden, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, auf anderem Wege zu einer stärkeren Stabilisierung zu kommen. Zahlreiche derartige Vorschläge richten sich auf die Umhüllung der Percarbonatteilchen mit geeigneten Schutzsubstanzen, die dafür sorgen sollen, daß der Kontakt mit Feuchtigkeit und

anderen die Stabilität beeinträchtigenden Substanzen vermindert wird. So sind beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 22 03 885 als wasserunlösliche Hüllsubstanzen Fettsäuren, Fettsäureglycerinester, Fettsäurealkanolamide und langkettige aliphatische Alkohole vorgeschlagen worden. In der europäischen Patentanmeldung 30 759 werden für den gleichen Zweck anstelle von Fettsäuren und Fettalkoholen auch langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Von den hier vorgeschlagenen Überzugsmitteln besitzen für den Einsatz des Percarbonats in Wasch- und Reinigungsmitteln die Fettsäuren besondere Bedeutung, da sie in den alkalischen Flotten dieser Mittel in die Seifen übergeführt werden und zum Reinigungsvorgang beitragen können. Die Brauchbarkeit der Fettsäuren als Hüllsubstanzen ist jedoch eingeschränkt, sei es durch unzureichende Stabilisierung des Percarbonats, sei es durch Klebrigkeit der Körnchen, die zu verminderter Rieselfähigkeit führt, oder sei es durch verminderte Lösegeschwindigkeit der umhüllten Percarbonatkörner in Wasser. Dehalb wird beispielsweise in der US-PS 3 979 318 vorgeschlagen, in die als Hüllmaterial verwendeten hydrophoben Substanzen Natriumperborat einzuarbeiten. Dies ist allerdings eine Maßnahme, die nur in Einzelfällen zu einer Verbesserung führt und die zudem gerade auf das Material zurückgreift, das substituiert werden soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung von Percarbonat mit Hilfe von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren zu finden, die zu insgesamt besseren Resultaten führt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man bestimmte Gemische von aliphatischen Carbonsäuren zur Umhüllung des Percarbonats verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Percarbonat, das durch Umhüllung mit langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, die wenigstens 8 und, vorzugsweise, nicht mehr als 24 C-Atome aufweisen, gegen Zersetzung stabilisiert ist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hüllsubstanz zumindest teilweise aus einem Gemisch von

- a) mindestens einer unterhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure und
- b) mindestens einer bei 35 °C oder darüber schmelzenden Carbonsäure

*

·---

.

besteht. Vorzugsweise setzt sich das Carbonsäuregemisch aus 5 bis 95 Gew.-% der Komponente a und 95 bis 5 Gew.-% der Komponente b zusammen.

Das erfindungsgemäße stabilisierte Percarbonat weist eine außerordentliche Beständigkeit selbst in feuchter und warmer Atmosphäre auf, ist gut rieselfähig, verklumpt nicht und löst sich ausreichend leicht auch in kaltem Wasser auf. Die Lagerstabilität in Gegenwart anderer Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln erreicht in vielen Fällen die des Perborattetrahydrats. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen Percarbonats als oxidierender Wirkstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Desinfektionsmitteln.

Bei den erfindungsgemäß zur Umhüllung des Percarbonats verwendeten Carbonsäuren handelt es sich um langkettige aliphatische Carbonsäuren, die wenigstens 8 C-Atome und, vorzugsweise, nicht mehr als 24 C-Atome aufweisen und die gesättigt oder ungesättigt sein können, vorzugsweise aber überwiegend bis vollständig gesättigt sind. Verwendbar sind sowohl synthetische Carbonsäuren als auch, vorzugsweise, Carbonsäuren natürlichen Ursprungs, wie sie durch Hydrolyse von tierischen und pflanzenlichen Fetten und Ölen und Fraktionierung des dabei anfallenden Carbonsäuregemischs erhalten werden.

Als Komponente a des im Hüllmaterial eingesetzten Carbonsäuregemischs eignen sich Carbonsäuren mit 8 und mehr C-Atomen, sofern sie als Reinsubstanzen Schmelzpunkte unterhalb 35 °C, vorzugsweise unterhalb 32 °C aufweisen. Zu dieser Gruppe von Carbonsäuren zählen die langkettigen unverzweigten gesättigten Monocarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen und verschiedene verzweigte gesättigte Carbonsäuren, die auch 12 und mehr C-Atome aufweisen können. Zu den letzteren gehören beispielsweise Isopalmitinsäure (2-Hexyl-I-decansäure), die durch Oxidation des entsprechenden Guerbetalkohols gewonnen wird, Isostearinsäure, eine C18-Carbonsäure mit statistischer Methylverzweigung (z. B. Prisorine 3501 der Firma Unichema), und Isononansäure (3,5,5-Trimethyl-1-hexansäure). Weiterhin eignen sich als Komponente a die durch Dimerisierung von Ölsäure erhältlichen sogenannten Dimerfettsäuren, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Schließlich sind auch noch

die ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein können, zu erwähnen, beispielsweise Ölsäure, Linolsäure und Ricinolsäure. Bevorzugt werden als Komponente a die gesättigten verzweigten oder unverzweigten Carbonsäuren eingesetzt.

Als Komponente b eignen sich aliphatische Carbonsäuren, die einen Schmelzpunkt von wenigstens 35 °C, vorzugsweise wenigstens 50 °C und insbesondere
wenigstens 60 °C aufweisen. Zu diesen Carbonsäuren gehören in erster Linie
die linearen Alkanmonocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen synthetischen
und natürlichen Ursprungs, beispielsweise Myristinsäure, Palmitinsäure,
Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise werden Säuren mit
16 - 18 C-Atomen, insbesondere Palmitin- und Stearinsäure als Komponente b
eingesetzt.

Obwohl deutliche positive Effekte bereits dann eintreten können, wenn nur kleine Mengen an a oder b im Gemisch aus a und b vorliegen, besteht das Carbonsäuregemisch vorzugsweise aus 5 bis 95 Gew.-% a und 95 bis 5 Gew.-% b. Insbesondere dann, wenn als Komponente a Fettsäuren verwendet werden, wird im Gemisch aus a und b ein Anteil von 20 bis 80 Gew.-% a und dementsprechend 80 bis 20 Gew.-% b besonders bevorzugt. Das Optimum des Mischungsverhältnisses hängt natürlich auch von der Wahl der jeweiligen Carbonsäuren oder Carbonsäuregemische innerhalb der Komponenten a und b ab. In vielen Fällen wird es aber bei einer Mischung aus 80 bis 50 Gew.-% a und 50 bis 20 Gew.-% b erreicht.

Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Percarbonats, insbesondere seine hohe Lagerstabilität, beruhen auf der Verwendung des Carbonsäuregemisches aus a und b im Hüllmaterial. Neben diesem Carbonsäuregemisch kann das Hüllmaterial aber auch andere Substanzen, wie sie üblicherweise für die Umhüllung von anorganischen Peroxiden oder anderen empfindlichen Wirkstoffen verwendet werden, enthalten, sofern dadurch die positiven Wirkungen des Carbonsäuregemisches aus a und b nicht aufgehoben werden. Vorzugsweise wird das Hüllmaterial überwiegend aus dem erfindungsgemäßen Carbonsäuregemisch gebildet; insbesondere bestehen wenigstens 90 % des Hüllmaterials aus diesem Carbonsäuregemisch.

Als zusätzliche Hüllsubstanzen im Hüllmaterial werden vorzugsweise lineare primäre und sekundäre Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, Additionsprodukte dieser Alkohole mit bis zu 15 Mol Ethylenoxid (EO), Ester und Alkanolamide der langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 C-Atomen im Alkohol- bzw. Aminteil des Moleküls sowie anorganische Salze, beispielsweise Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkalisulfate und Alkaliphosphate eingesetzt. Ebenfalls brauchbar als zusätzliche Hüllsubstanzen sind anionische, kationische und andere nichtionische Tenside, Silikonöle und Paraffinöle. Schließlich können dem Hüllmaterial auch Komplexbildner, beispielsweise Polycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren oder Aminopolycarbonsäuren oder deren Salze und andere Hilfs- und Zusatzmittel beigefügt werden. Bei der Auswahl der einzelnen Hüllsubstanzen ist selbstverständlich auch darauf zu achten, daß diese Substanzen bei der späteren Verwendung des stabilisierten Percarbonats, beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, keine Störungen oder unerwünschten Nebeneffekte verursachen. Für den eigentlichen Hüllvorgang ist es vorteilhaft, wenn das Hüllmaterial, mit Ausnahme gewisser anorganischer Bestandteile, vollständig bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, vorzugsweise unterhalb von 80 °C aufgeschmolzen werden kann, so daß eine Beschichtung des Percarbonats mit der Schmelze möglich wird. Vorzugsweise werden deshalb als organische Einzelkomponenten im Hüllmaterial nur solche verwendet, die unterhalb 90 °C, vorzugsweise unterhalb von 80 °C schmelzen. Wasser sollte im Hüllmaterial allenfalls in geringen Mengen enthalten sein, vorzugsweise ist das Hüllmaterial wasserfrei.

Die Menge des auf das Percarbonat aufzubringenden Hüllmaterials hängt in weiten Grenzen von dem gewünschten Effekten ab. Im allgemeinen steigt die Lagerstabilität, vor allem die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit, mit zunehmender Dicke der Hüllschicht an, während die Lösegeschwindigkeit in kaltem Wasser mit zunehmender Schichtdicke sinkt. Bei feinem Korn sind im allgemeinen größere Mengen an Hüllmaterial nötig als bei groberem Korn. Vorzugsweise werden deshalb 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% an Hüllmaterial, bezogen auf das stabilisierte Percarbonat verwendet.

Bei Natriumpercarbonat, das auf die erfindungsgemäße Weise stabilisiert wird, geht man im allgemeinen von kristallinem Material aus. Geeignet sind

WO 92/17404 PCT/EP92/00577

sowohl hochreine Qualitäten als auch technische Qualitäten, wie sie von verschiedenen Herstellern angeboten werden. Die technischen Qualitäten enthalten dabei in der Mehrzahl bereits Zusätze, die während des Herstellprozesses oder der anschließenden Granulierung des Materials zur Verbesserung der Kristalleigenschaften, der Stabilität, der Rieselfähigkeit oder anderer Eigenschaften eingearbeitet wurden. Bei diesen Zusätzen, die in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozenten in den technischen Produkten enthalten sind, handelt es sich in den meisten Fällen um anorganische Verbindungen, in erster Linie Chloride, Silikate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Der Aktivsauerstoffgehalt, der im reinen Natriumpercarbonat 15,3 Gew.-% beträgt, liegt in den technischen Qualitäten im allgemeinen zwischen etwa 13 und etwa 14,5 Gew.-%. Vorzugsweise geht man bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Materials von Natriumpercarbonat mit Korngrößen zwischen etwa 0,2 und etwa 0,8 mm aus, doch ist es ohne weiteres möglich, auch feineres oder groberes Material zu verwenden. Die Korngröße der technischen Qualitäten ergibt sich dabei entweder durch gezielte Führung des Kristallisationsprozesses oder durch nachfolgende agglomerierende Granulation von feinerem Material.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Hüllschicht kann mit verschiedensten für derartige Maßnahmen gebräuchlichen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich gezeigt hat, daß die vorteilhaften Eigenschaften des stabilisierten Percarbonats weitgehend unabhängig vom gewählten Umhüllungsverfahren sind. So kann man beispielsweise das körnige Percarbonat in einer geeigneten Mischtrommel mit einer Lösung oder Suspension des Hüllmaterials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gleichmäßig besprühen und anschließend unter Anwendung von Vakuum und/oder erhöhter Temperatur vom Lösungsmittel befreien. Ebenso ist es möglich, das Percarbonat in einem Kneter mit dem Hüllmaterial intensiv zu vermischen. Bevorzugt werden jedoch die Verfahren, bei denen das körnige Percarbonat mit dem geschmolzenen Hüllmaterial in innigen Kontakt gebracht und dann in Bewegung abgekühlt wird. Diese Verfahren werden wiederum vorzugsweise in Feststoffmischern mit Sprüheinrichtung, beispielsweise Loedige-Mischern oder in Wirbelbettanlagen durchgeführt. Vorzugsweise wird das gesamte Hüllmaterial in einem Schritt aufgebracht, doch kann es auch zweckmäßig sein, die Hülle aus mehreren Schichten aufzubauen, die nacheinander aufgebracht werden und

die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung aufweisen, solange sich die Gesamtzusammensetzung der Hülle im erfindungsgemäßen Rahmen bewegt. Die bevorzugten Herstellungsverfahren sind ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiele

- 1. Handelsübliches Natriumpercarbonat der Firma Degussa mit einer Korngrößenverteilung von 94 Gew.-% zwischen 0,2 und 0,8 mm wurde in einem
 Turbula-Mischer (Firma Balhofen, Basel) mit den Schmelzen verschiedener Carbonsäuren oder Carbonsäuremischungen 10 Minuten bei etwa
 60 °C intensiv vermengt. Die Ansatzgröße lag jeweils bei etwa 500 g.
 Innerhalb von etwa 30 Minuten kühlten die Produkte dann im Mischer
 unter weiterer Bewegung auf Raumtemperatur ab. Die einzelnen Produkte
 hatten folgende Zusammensetzung:
 - a) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% Cg/C₁₀-Fettsäure (Edenor V 85 KR, Henkel)
 - b) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% Isostearinsäure (Prisorine 3501, Unichema)
 - c) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% eines 1 : 1-Gemisches aus C_8/C_{10} -Fettsäure (Edenor V 85 KR) und technischer Stearinsäure
 - d) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% eines 1: 1-Gemisches aus Isostearinsäure und technischer Stearinsäure

Alle 4 Produkte lösten sich in kaltem Wasser beim Rühren innerhalb von 4 - 5 Minuten Minuten auf. Die Produkte c und d zeigten einwandfreies Rieselverhalten, während bei den Produkten a und b eine gewisse Klebrigkeit zu beobachten war.

Zur Prüfung der Lagerstabilität wurden die Produkte a bis d jeweils in Mengen von 20 Gew.-% in einem zweiten Turbula-Mischer mit einem pulverförmigen Basiswaschmittel vermengt. Dieses Waschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

- 16 Gew.-% Na-Dodecylbenzolsulfonat
- 5 Gew.-% Talgalkoholethoxylat
- 20 Gew. -% Na₂CO₃
- 8,5 Gew.-% Natriumsilikat
- 4,5 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat

28 Gew.-% Zeolith A

2 Gew.-% Tetraacetylethylendiamin (Granulat 96 %ig)

16 Gew.-% Kleinbestandteile (unter anderem Enzym, optischer Aufheller, Parfüm), Na₂SO₄ und Wasser

Die Lagerung der so hergestellten Waschmittelproben erfolgte in offenen Polyethylenbechern in einem geschlossenen Raum bei 43 °C und 98 % relativer Feuchtigkeit. Zu Beginn der Lagerung und nach 2 Wochen wurde der Aktivsauerstoffgehalt dieser Waschmittelproben auf jodometrischem Wege bestimmt. Im folgenden ist angegeben, wieviel Prozent des ursprünglich vorhandenen Aktivsauerstoffs nach der Lagerung unter diesen Bedingungen noch vorhanden war. Zum Vergleich ist eine Waschmittelprobe angeführt, die nicht umhülltes Percarbonat der gleichen Qualität enthielt:

Waschmittel mit Percarbonat	Erhaltungsgrad (%) des Aktivsauerstoffs		
(a)	22		
(b)	28		
(c)	36		
(d)	38		
nicht umhüllt	4		

Aus den Werten wird die besondere Stabilität der erfindungsgemäßen Produkte (c und d) deutlich. Wurden diese Proben in kaschierten Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit gelagert, betrug der Erhaltungsgrad des Aktivsauerstoffs nach 8 Wochen 82 % beziehungsweise 73 % gegenüber 21 % bei nicht umhüllten Natriumpercarbonat.

2. In einem Lödige-Mischer wurden jeweils 2kg Percarbonat der auch in Beispiel 1 verwendeten Qualität innerhalb von etwa 10 Minuten mit Hilfe der Mantelheizung unter Umwälzung (ca. 100 Umdrehungen pro Minute) auf Temperaturen von 50 bis 80 °C gebracht. Dann wurden innerhalb von 2 Minuten geschmolzene Fettsäuren jeweils verschiedener Qualität auf das Percarbonat unter weiterer Umwälzung aufgedüst und anschließend das umhüllte Material im laufenden Mischer auf Raumtemperatur abgekühlt (ca. 20 Minuten).

Die so hergestellten Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

- a) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% eines 1 : 1 Gemisches aus C_8/C_{10} -Fettsäure (Edenor V 85 KR) und technischer Stearinsäure
- b) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% eines 1 : 1 Gemisches aus Isostearinsäure und technischer Stearinsäure
- c) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 - 7,5 Gew.-% technischer Stearinsäure

Die Prüfung der Lagerstabilität erfolgte in 20 %iger Aufmischung mit einem Waschmittel wie in Beispiel 1 angegeben. Die Proben wurden bei 40 °C über 8 Wochen in geschlossenen Polyethylengefäßen gelagert. Zum Vergleich wurden Waschmittelproben gelagert, die nicht umhülltes Percarbonat beziehungsweise Perborat-Tetrahydrat enthielten.

Waschmittel mit Percarbonat	Erhaltungsgrad (%) des Aktivsauerstoffs			
a	54			
b	52			
c	27			
nicht umhüllt	8			
Perborat	43			

Auch aus diesen Versuchen wird die besondere Stabilität der erfindungsgemäßen Produkte (a und b) deutlich.

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Natriumpercarbonat, das durch Umhüllung mit langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen gegen Zersetzung stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz zumindest teilweise aus einem Gemisch von
 - a) mindestens einer unterhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure und
 - b) mindestens einer bei 35 °C oder darüber schmelzenden Carbonsäure besteht.
- 2. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 1, bei dem das Carbonsäuregemisch aus 5 bis 95 Gew.-% a und 95 bis 5 Gew.-% b besteht.
- 3. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 2, bei dem das Carbonsäuregemisch aus 20 bis 80 Gew.-% a und 80 bis 20 Gew.-% b, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% a und 50 bis 20 Gew.-% b besteht.
- 4. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure a ausgewählt ist aus der Gruppe lineare Alkancarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen und deren Gemische.
- 5. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure a ausgewählt ist aus der Gruppe iso-Stearinsäure, iso-Palmitinsäure, iso-Nonansäure und deren Gemische.
- 6. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure b ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen Alkanmonocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise mit 16 bis 18 C-Atomen, und deren Gemische.
- 7. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die weiteren Bestandteile des Hüllmaterials ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend lineare primäre und sekundäre Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, Additionsprodukte dieser Alkohole mit bis zu 15 Mol Ethylenoxid, Ester und Alkanolamide der langkettigen aliphatischen Carbon-

säuren mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 C-Atomen im Alkohol bzw. Aminteil des Moleküls, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate und deren Gemische.

- 8. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 7, bei dem der Gehalt an a + b mindestens 90 Gew.-% des Hüllmaterials ausmacht.
- 9. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Menge an Hüllsubstanz 2 bis 15, vorzugsweiese 5 bis 12 % des Gesamtgewichts ausmacht.
- 10. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Percarbonats nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das körnige Percarbonat mit dem geschmolzenen Hüllmaterial in innigen Kontakt gebracht und dann in Bewegung abgekühlt wird.
- Verfahren nach Anspruch 10, bei dem ein Feststoffmischer oder ein Wirbelbett zur Umhüllung eingesetzt werden.
- 12. Verwendung eines stabilisierten Percarbonats nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als oxidierenden Wirkstoff in Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln.

International application No.

PCT/EP 92/00577

			PCI/EP 32	/003//
1	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
Int According	c.Cl.: C 01 D 15/10; A 61 K 33, to International Patent Classification (IPC) or to be	/00; C 11 D 3/39 oth national classification a	and IPC	
	LDS SEARCHED			
1	documentation searched (classification system followed	by classification symbols)		
	.c1 ⁵ : C 01 D; C 01 B			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to th	e extent that such documents	s are included in ti	ne fields searched
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where pr	acticable, search (erms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		····	
Category*	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevan	nt passages	Relevant to claim No.
x	EP, A, O 407 189 (TOKAI DENKA 9 January 1991			1,5-7,9,12
	see page 1, line 2 - line 3;			
}	see page 1, line 50 - page 3, see page 3, line 24 - line 27	line 7		
	1110 21			
x	US, A, 4 078 099 (L.R. MAZZOL see column 3, line 30 - line see example 14	A) 7 March 1978 33; claims 1,4,5		1,2,5,6,10-12
A	US, A, 3 459 665 (J. SCHIEFER	ET AL.) 5 August	1969	
	·			•
Further	documents are listed in the continuation of Box C	. See patent fan	nily annex.	
A" document	ategories of cited documents: t defining the general state of the art which is not considere articular relevance	"T" later document publi date and not in conf the principle or theo	lict with the applica	ational filing date or priority
E" earlier doo L" document cited to e	cument but published on or after the international filing date which may throw doubts on priority claim(s) or which it stablish the publication date of another citation or other	"X" document of particular considered novel or	iar relevance; the c	laimed invention cannot be red to involve an inventive
special rea	ason (as specified) referring to an oral disclosure, use, exhibition or othe	"Y" document of particu considered to invol	VE AD inventive si	laimed invention cannot be tep when the document is cuments, such combination
P" document the priorit	published prior to the international filing date but later that y date claimed		erson skilled in the	art
ate of the act	tual completion of the international search	Date of mailing of the in	ternational searc	h report
22 May	1992 (22.05.92)	1 June 1992	(01.06.92)	
ame and mai	ling address of the ISA/	Authorized officer	 	
	n Patent Office			
ecsimile No.		Telephone No.		Ì

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. 9200577 SA

57415

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The aucobers are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date	
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-	02-91	
US-A-4078099	07-03-78	AU-B-	508961	<u> 1</u> 7-	04-80	
		AU-A-	2806777	20-	09-79	
		CA-A-	1095662	17-	02-81	
		GB-A-	1591335	17-	06-81	
		JP-C-	1283187	27-	09-85	
•		JP-A-	53026782	13-	03-78	
		JP-B-	60006400	18-	02-85	
		US-A-	4136052		01-79	
	•	US-A-	4327151		04-82	
		US-A-	4126717	21-	11-78	
US-A-3459665	05-08-69	BE-A-	675740	28-	07-66	
	33 33 33	BE-A-	678446	26-	09-66	
		CA-A-	780378			
		CH-A-	482828	15-	12-69	
	•	DD-A-	54447			
		DE-B-	1277493			
		DE-B-	1277494			
		FR-A-	1476920			
	•	GB-A-	1077498			
		NL-A-	6602530		09-66	
		NL-A-	6602531	04-	01-67	
		ZA-A-	661731			
		AU-A-	769866			
•		BE-A-	683529		01-67	
•		CH-A-	473890	15-	06-69	
		DD-A-	56326			
		DE-B-	1278669		•	
		FR-A-	1485163			
		GB-A-	1077903			
		US-A-	3441507	29-	04-69	
		ZA-A-	663919			

.

I. KLASSIFIKATION DES ANNE DUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbous sind alle anzugeben) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 CO1D15/10: A61K33/00: II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestpriifstoff 7 Klassifikationssytem Klassifikationssymbole Int.K1. 5 C01D: CO1B Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN * Kennzeichnung der Veröffentlichung 11 , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile 12 Betr. Anspruch Nr. 13 EP,A,O 407 189 (TOKAI DENKA KOGYO K. K.) 9. 1,5-7,9, Januar 1991 siehe Seite 1, Zeile 2 - Zeile 3; Ansprüche 1,2,5 siehe Seite 1, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 7 siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 27 US,A,4 078 099 (L. R. MAZZOLA) 7. März 1978 1,2,5,6, 10-12 siehe Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 33; Ansprüche 1,4,5 stehe Betspiel 14 US,A,3 459 665 (J. SCHIEFER ET AL.) 5. August 1969 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10 ; "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Tochnik definiert, aber nicht als bezonders bedeutsam anzuseben ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen An-meldefatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" ilteres Dokument, das jedoch erst am oder anch dem interna-tionalen Anneldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröf-fentlichungsistzu einer anderen im Recherchenbericht g-nannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ansgefuhrt) "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. "Y" Veröffentlichung von besonderer Beieutung; die beaasspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berahend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verhindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann anbellegend ist "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, rine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Mafieshmen "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beauspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist. "A" Veröffentlichung, die Mitglied derseben Patentfamilie ist IV. BESCHEINIGUNG Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendetatum des Internationales Recherchenberichts 0 1 JUN 1992. 22.MAI 1992 Unterschrift des bevolimächtigten Bediensteten Internationale Recherchenbehörde VAN BELLINGEN I. **EUROPAISCHES PATENTAMT**

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9200577 SA 57415

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengemannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Dutei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben diesen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentioloment	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichen	
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-02-91	
US-A-4078099	07-03-78	AU-B-	508961	17-04-80	
		AU-A-	2806777	20-09-79	
		CA-A-	1095662	17-02-81	
		GB-A-	1591335	17-06-81	
		JP-C-	1283187	27-09-85	
		JP-A-	53026782	13-03-78	
		JP-B-	60006400	18 - 02-85	
		US-A-	4136052	23-01-79	
		US-A-	4327151	27-04-82	
		US-A-	4126717	21-11-78	
JS-A-3459665	05-08-69	BE-A-	675740	28-07-66	
		BE-A-	678446	26-09-66	
		CA-A-	780378		
•		CH-A-	482828	15-12 -69	
		DD-A-	54447		
		DE-B-	1277493		
		DE-B-	1277494		
		FR-A-	1476920		
	•	GB-A-	1077498		
		NL-A-	6602530	28-09-66	
		NL-A-	6602531	04 - 01-67	
		ZA-A-	661731		
		AU-A-	769866		
		BE-A-	683529	03-01-67	
		CH-A-	473890	15-06-69	
		DD-A-	56326		
•		DE-B-	1278669		
		FR-A-	1485163		
		GB-A-	1077903		
		US-A-	3441507	29-04-69	
		ZA-A-	663919		